



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 41 29 752 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 41 29 752.0  
㉑ Anmeldetag: 4. 9. 91  
㉒ Offenlegungstag: 11. 3. 93

㉓ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 07 D 317/36**  
C 07 D 303/16  
C 08 F 22/20  
C 08 F 22/22  
C 08 F 22/30  
C 08 F 22/38  
C 08 F 220/28  
C 08 F 8/00  
// C 07 D 521/00,  
317/38,303/04 (C 08 F  
220/28,212:00) B 01 J  
31/02,31/26

DE 41 29 752 A 1

㉔ Anmelder:  
Dainippon Ink & Chemicals, Inc., Tokio/Tokyo, JP  
㉕ Vertreter:  
Maikowski, M., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Ninnemann, D.,  
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 1000 Berlin

㉖ Erfinder:  
Fromme, Roland; Geyer-Lippmann, Joachim, Dr.;  
Grahe, Gerwald F., Dr.; Lachowicz, Artur, Dr., 1000  
Berlin, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ Verfahren zur Herstellung von 2-Oxo-1,3-dioxolanen

㉘ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten 2-Oxo-1,3-dioxolanen, wobei ein niedrigmolekulares 2-Oxo-1,3-dioxolan mit Epoxidverbindungen in Gegenwart von mindestens einem basischen Katalysator bei erhöhter Temperatur umgesetzt werden. Die Reaktanten Epoxid zu 2-Oxo-1,3-dioxolan können in ihren Molverhältnissen in weiten Grenzen schwanken.

DE 41 29 752 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten 2-Oxo-1,3-dioxolanen durch die Umsetzung organischer Verbindungen, die mindestens eine Epoxidgruppe enthalten, mit niedrigmolekularen 2-Oxo-1,3-dioxolanen in Gegenwart von basischen Katalysatoren bei erhöhter Temperatur.

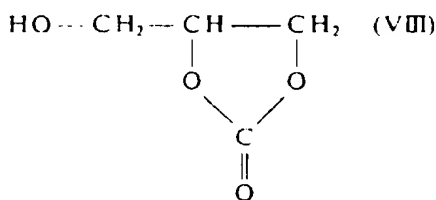
2-Oxo-1,3-dioxolane spielen eine wichtige Rolle auf vielen Gebieten der chemischen Industrie sowohl als Lösungsmittel als auch als vielseitige Zwischenprodukte. Zahlreiche Methoden zur Herstellung von 2-Oxo-1,3-dioxolanen wurden beschrieben ("Houben-Weyl", Methoden der organischen Chemie, Band E4, Georg Thieme Verlag, 1983).

Wohl das älteste Verfahren beruht auf der Einwirkung von Phosgen auf Glykole. Ein verwandtes Verfahren beinhaltet die Reaktion von Glykolen mit Chlorameisensäureestern. Das einfachste Laborverfahren zur Herstellung von 2-Oxo-1,3-dioxolanen stellt die Umesterung einfacher offenkettiger Kohlensäureester (vorteilhaft Diethylcarbonat) mit Glykolen dar.

Ein elegantes Verfahren zur Darstellung substituierter 2-Oxo-1,3-dioxolane beruht auf der Umsetzung epoxidhaltiger Verbindungen mit Kohlendioxid. Das entsprechende Verfahren wird in der DE-OS 35 29 263 beschrieben.

Ähnliche Verfahren beschreiben außerdem G. Rockicki und Mitarbeiter (Monatshefte für Chemie 115 (1984) 205 – 214). Diese Verfahren zur katalytischen Anlagerung von Kohlendioxid arbeiten in der Regel unter erhöhtem Druck. Weiterhin ist es notwendig, diese epoxidhaltigen Ester in sehr reiner Qualität in das Verfahren einzusetzen. Jedoch können diese Ausgangsverbindungen bisher in den wenigsten Fällen in ausreichender Menge großtechnisch hergestellt werden.

Es ist ebenfalls bekannt, daß man zur Herstellung von 2-Oxo-1,3-dioxolanen cyclocarbonathaltige Alkohole, beispielsweise Glycerylcyclocarbonat, VIII, einsetzen kann.



Die primäre Alkoholfunktion des Glycerylcyclocarbonats wird dabei in Umesterungsprozessen zur Reaktion gebracht.

Auf diese Weise werden insbesondere cyclocarbonathaltige Ester ungesättigter Säuren hergestellt (US-PS 29 79 514, US-PS 29 67 173).

Auch die Umsetzung von GCC (VIII) mit Anhydriden ungesättigter Carbonsäuren wurde untersucht. G. F. D'Alelio und T. Huemmer beschreiben in "Journal of Polymer Science" Part A1-5 (1967) 307 – 321 (auch US-PS 32 25 063) Versuche zur Synthese cyclocarbonathaltiger Ester aus (VIII) und Säureanhydriden.

Zur Erzielung hoher Ausbeuten ist es bei den bekannten Verfahren notwendig, die Reaktion über sehr lange Zeit bei erhöhter Temperatur ablaufen zu lassen, beispielsweise 36 – 48 Stunden bei 60 – 80°C. Unter diesen Bedingungen wird eine Vielzahl von Nebenreaktionen beobachtet, so z. B. die Polymerisation von Acrylsäurederivaten, oder die Bildung von substituierten Ethylenglykoldiestern (Hüls AG, Informationsprospekt "Alkylencarbonate", 1985) und Polyestern (GB-PS 7 78 410).

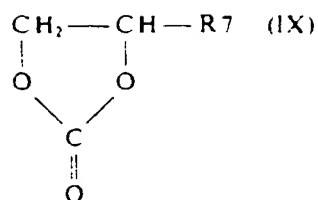
Vicinale Halogenhydrine werden ebenfalls zur Synthese von 2-Oxo-1,3-dioxolanen eingesetzt. So können Ethylen- bzw. Propylenchlorhydrin mit Bicarbonaten der Alkalimetalle bei erhöhter Temperatur zur Reaktion gebracht werden, wobei cyclische Kohlensäurediester erhalten werden (DE-PS 5 16 281). Nach diesen Verfahren ist nur die Herstellung einfachster 2-Oxo-1,3-dioxolane möglich. Die Ausbeuten an Ethylencarbonat sind gut, an Propylencarbonat dagegen schlecht. Für 2-Oxo-1,3-dioxolane mit insgesamt mehr als 4 Kohlenstoffatomen ist dieses Verfahren ungeeignet.

Mit niedrigen Ausbeuten kann Ethylencarbonat durch Umsetzung von Ethylenchlorhydrin mit Natriumethylcarbonat erhalten werden (US-PS 27 84 201).

Einfache Alkylencarbonate bilden sich bei der Reaktion von Halogenhydrinen mit Alkalimetallcarbonaten in Gegenwart von halogenierten Kohlenwasserstoffen als Verdünnungsmittel (US-PS 27 66 258). Ähnlich wie bei früheren Verfahren (DE-PS 5 16 281) kann diese Arbeitsweise nur zur Herstellung von Ethylen- und weniger vorteilhaft Propylencarbonat genutzt werden.

Vicinale Halogenhydrine reagieren unter Druck mit Kohlendioxid unter Bildung von 2-Oxo-1,3-dioxolanen (US-PS 39 23 842). Unter schonenden Bedingungen lassen sich vicinale Halogenhydrine in 2-Oxo-1,3-dioxolane in Acetonitril als Lösungsmittel überführen. Als Reaktionspartner dienen dabei Bicarbonatsalze quarternärer Ammoniumverbindungen (EP 4 942). Dieses Verfahren ist zur Herstellung von 2-Oxo-1,3-dioxolanen geeignet, die 2 bis 4 Kohlenstoffatome in der Kette enthalten.

Die genannten Verfahren zur Herstellung von 2-Oxo-1,3-dioxolanen aus Halogenhydrinen und Alkalimetallcarbonaten beschränken sich auf Verbindungen des Typs (IX)



wobei R7 entweder für Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe steht. Somit enthalten diese Verbindungen außer den Cyclocarbonatfunktionen keine funktionellen Gruppen.

Nach einem anderen Verfahren, wie es beispielsweise in (DE-OS 38 04 820) beschrieben wird, werden cyclocarbonathaltige Alkohole mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen mit Carbonsäureanhydriden vielfältiger Struktur bei höheren Temperaturen in Gegenwart von sauren oder basischen Katalysatoren umgesetzt. Nach diesem Verfahren lassen sich substituierte 2-Oxo-1,3-dioxolane herstellen.

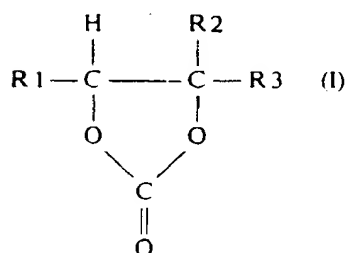
Carbonsäureanhydride sind bekanntlich recht teuer und stehen technisch nur begrenzt zur Verfügung.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von 2-Oxo-1,3-dioxolanen beschreibt DE-OS 37 23 782. Danach lassen sich 2-Oxo-1,3-dioxolane mit weiteren empfindlichen funktionellen Gruppen, wie z. B. Ester- bzw. Ethergruppe(n) oder einer polymerisierbaren Doppelbindung, auf einfache Weise herstellen.

Ein Nachteil dieses Verfahrens beruht auf dem Einsatz spezieller Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon usw. Diese sind einerseits relativ teuer, andererseits lassen sie sich nur schwer vollständig entfernen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung von 2-Oxo-1,3-dioxolanen mit oder ohne weitere funktionelle Gruppen zu entwickeln, bei dem die Nachteile der bekannten Verfahren nicht auftreten. Die kennzeichnenden Teile der Ansprüche 1 bis 3 enthalten die Lösung der Aufgabe.

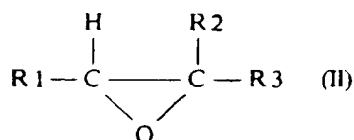
Erfindungsgemäß werden zur Herstellung von 2-Oxo-1,3-dioxolanen der allgemeinen Formel (I)



wobei

R1, R2 und R3 ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten, verzweigten oder linearen aliphatischen, aromatischen, arylaliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest oder heterocyclischen Rest, mit jeweils 1 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeuten und R1, R2 und R3 untereinander identisch oder unterschiedlich sind,

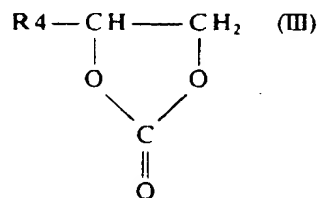
Epoxidverbindungen der allgemeinen Formel II



wobei

R1, R2 und R3 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit mindestens einem niedrigmolekularen 2-Oxo-1,3-dioxolan der allgemeinen Formel III

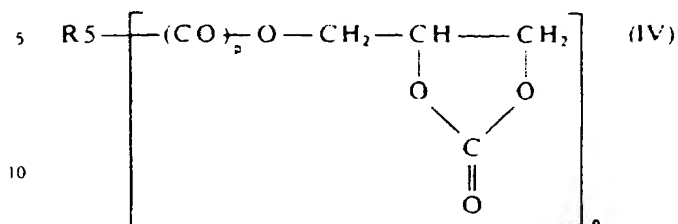


wobei

R4 — ein Wasserstoffatom, eine unsubstituierte oder substituierte verzweigte oder lineare aliphatische Kette mit höchstens 5 Kohlenstoffatomen bedeutet,

in Gegenwart von mindestens einem basischen Katalysator bei erhöhter Temperatur umgesetzt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von 2-Oxo-1,3-dioxolanen der allgemeinen Formel (IV)



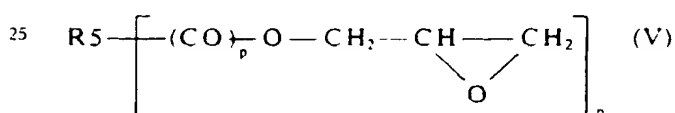
in welcher

R5 für ein Wasserstoffatom oder für einen ein-, zwei-, drei- oder vierwertigen gesättigten oder ungesättigten, cycloaliphatischen, aromatischen oder arylaliphatischen Kohlenwasserstoffrest oder heterocyclischen Rest mit jeweils höchstens 20 Kohlenstoffatomen steht, und

$n = 1, 2, 3$  oder 4 und

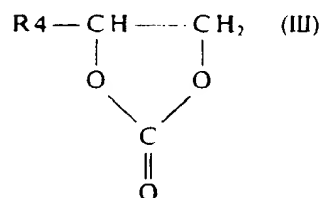
$p = 0$  oder 1

bedeuten, werden Epoxidverbindungen der allgemeinen Formel V



wobei R5,  $n$  und  $p$  die oben angegebene Bedeutung haben,

mit mindestens einem niedrigmolekularen 2-Oxo-1,3-dioxolan der allgemeinen Formel III

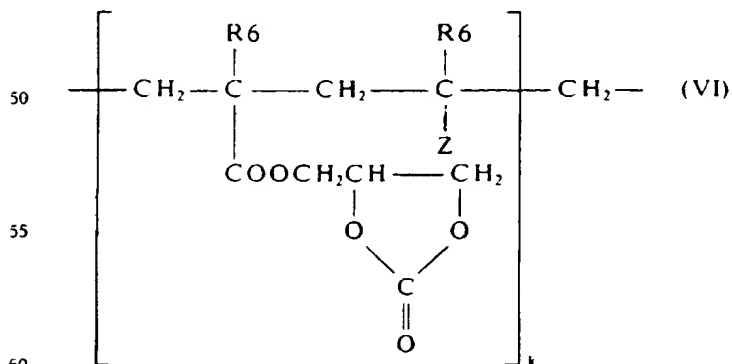


wobei

R4 — die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart von mindestens einem basischen Katalysator bei erhöhter Temperatur umgesetzt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von 2-Oxo-1,3-dioxolanen der allgemeinen Formel (VI)



wobei

R6 — für ein Wasserstoffatom oder für einen unsubstituierten oder substituierten Alkylrest mit höchstens 18 Kohlenstoffatomen,

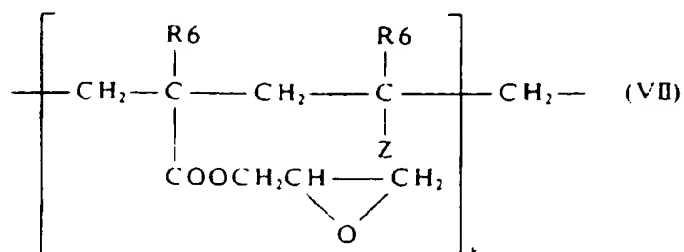
Z — für  $\text{COOR6}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{COO} - \text{C}_n\text{H}_{2n} - \text{N}(\text{R6})_2$ ,

$\text{COO} - \text{C}_n\text{H}_{2n} - \text{OH}$ ,  $\text{CONH}_2$  oder gegebenenfalls substituierte Phenylgruppen mit

$n = \text{für } 2 \text{ bis } 6$ ,

k — für 5 bis 1000

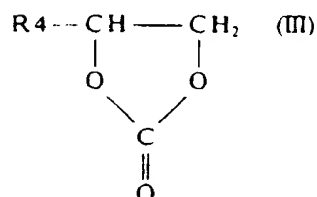
stehen, werden Epoxidverbindungen der allgemeinen Formel VII



wobei

R<sub>6</sub>, Z, n und k die oben angegebene Bedeutung haben,

mit mindestens einem niedrigmolekularen 2-Oxo-1,3-dioxolan der allgemeinen Formel III



wobei

R<sub>4</sub> — die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart von mindestens einem basischen Katalysator bei erhöhter Temperatur umgesetzt.

Der Vorteil des Verfahrens ist seine universelle Anwendbarkeit, d. h. es ist im Gegensatz zu früheren Verfahren möglich, viele chemisch verschiedene 2-Oxo-1,3-dioxolane auf diese technologisch sehr einfache Weise herzustellen. Sowohl die Reaktionsführung als auch die Aufarbeitung der Produkte sind bekannte, traditionelle chemische Operationen. Das Verfahren benötigt keine Apparaturen, die bei Gas- und/oder Überdruckreaktionen eingesetzt werden.

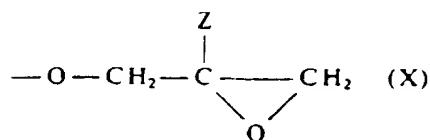
Ferner ist es durch das Verfahren möglich, lagerstabile Epoxid/2-Oxo-1,3-dioxolan-Gemische herzustellen, die eine Multifunktionalität aufweisen und für viele Anwendungsgebiete verfügbar sind.

Als 2-Oxo-1,3-dioxolane, die mit der jeweiligen organischen Epoxidverbindung mit mindestens einer Epoxygruppe umgesetzt werden, eignen sich beispielsweise 4-Ethyl-2-oxo-1,3-dioxolan, 4-Vinyl-2-oxo-1,3-dioxolan, 4-Butyl-2-oxo-1,3-dioxolan, 1,2-Propylencarbonat-3-methylether, 4-Benzyl-2-oxo-1,3-dioxolan oder Gemische der genannten Verbindungen. Besonders vorteilhaft können technische Reaktionsprodukte wie z. B. Ethylencarbonat, Propylencarbonat, 1,2- bzw. 2,3-Butylencarbonat oder Phenylethylencarbonat eingesetzt werden.

Als erfindungsgemäß einzusetzende organische Epoxidverbindungen eignen sich beispielsweise höhere aliphatische Epoxide, wie Hexen-, Octen-, Dodecen-1-oxid.

Weitere Epoxidverbindungen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Verbindungen, die im Durchschnitt mindestens eine endständige 1,2-Epoxygruppe aufweisen. Vorzugsweise sind dies Epoxyverbindungen, die im Durchschnitt mindestens eine substituierte oder nicht substituierte Glycidylethergruppe oder eine substituierte oder nicht substituierte Glycidylestergruppe enthalten, ferner epoxidierte, ungesättigte Verbindungen.

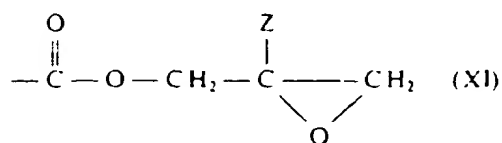
Epoxyverbindungen, die im Durchschnitt mindestens eine substituierte oder nicht substituierte Glycidylethergruppe enthalten, welche die Formel X



aufweisen, in der Z ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Ethylgruppe darstellt, sind z. B. Glycidyl- oder Polyglycidylether von Phenol oder mehrwertigen Phenolen, die einen oder mehrere aromatische Kerne aufweisen. Als Phenole werden beispielsweise die verschiedenen Kresole, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, 1,5-, 2,7-, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan und -methan (bekannt als Bisphenol A bzw. F), 2,4-Dihydroxydiphenylmethan u. ä. eingesetzt.

Mehrwertige Alkohole, die zu Glycidylethern umgesetzt werden können, sind beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol, Hexylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit u. ä.

Weitere Epoxyverbindungen sind Glycidylester von gesättigten oder ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit mindestens einer substituierten oder nicht substituierten Glycidylestergruppe der Formel (XI)



in der Z ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder eine Ethylgruppe darstellt.

Die Säuren sind aliphatische oder aromatische, gesättigte oder ungesättigte Carbonsäuren, z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, die verschiedenen Phthalsäuren u. ä.

Ein sehr gebräuchlicher Glycidylester ist im Handel erhältlich und stellt den Glycidylester einer Mischung von gesättigten Monocarbonsäuren mit einer Kettenlänge von 9 bis 11 Kohlenstoffatomen dar, bestehend hauptsächlich aus (ungefähr 94%) tertiären Säuren (Versäureglycidylester).

Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden mehr als eine Epoxidgruppe aufweisenden organischen Verbindungen handelt es sich um niedrigmolekulare polyfunktionelle Epoxide wie z. B. 1,2-Ethylenglykoldiglycidylester, 1,2- bzw. 1,3-Propylenglykoldiglycidylether, 1,2-, 1,3- bzw. 1,4-Butandioliglycidylether, Neopentylglykoldiglycidylether, Hexylenglykoldiglycidylether, Glycerintriglycidylether, Trimethylolpropantriglycidylether u. v. m.

Die Umsetzung der niedrigmolekularen Epoxide mit den organischen mono- oder polyfunktionellen Epoxiden wird durch basische Katalysatoren, wie aliphatische, aromatische oder heterocyclische tertiäre Amine, quartäre Ammoniumverbindungen der Formel  $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$  katalysiert. X bedeutet Chlor, Brom, Jod, OH und  $\text{CO}_3$ . Beispiele für diese Verbindungen sind Tetraethylammoniumbromid, Tetraethylammoniumjodid, Cholin, Benzyltrimethylammoniumhydroxid, Benzyltrimethylammoniumcarbonat, Benzyltributylammoniumchlorid, 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid, Tetramethylammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumfluorid u. ä.

Ebenfalls katalytisch wirken Phosphane der Formel  $\text{R}_3\text{P}$  z. B. Triphenylphosphan und Tritolylphosphan.

Weitere Katalysatoren sind 2-tert.-Butylimino-2-diethylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphorin und Amine wie Ethylhexylamin, Dibutylamin, Triethylamin, Diethylmethylamin, Triethanolamin, heterocyclische Amine wie 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan (DABCO), 4-(Dimethylamino)pyridin, Imidazole wie 2-Ethyl-4-methylimidazol, Amidine wie 1,5-Diazabicyclo(4,3,0)-non-5-en, 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en, Guanidine wie 1,1,3,3-Tetramethylguanidin u. ä.

Die Katalysatoren werden im allgemeinen allein oder in Gemischen in Mengen von 0,015 bis 10, vorzugsweise 0,035 bis 6 und insbesondere 0,035 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Epoxidkomponente, eingesetzt.

Man kann die Wirkung der Katalysatoren verbessern, indem man als Co-Katalysatoren Wasser, niedrigmolekulare Alkohole wie Methanol oder Ethanol, Halogenide, Hydroxide, Phosphate oder Carbonate von Alkali- oder Erdalkalimetallen, vorzugsweise Chloride, Bromide, Jodide oder Carbonate der Metalle Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium, wobei Kaliumjodid, Natriumjodid und Kaliumcarbonat bevorzugt sind, einsetzt. Die Co-Katalysatoren, die in Mengen von 0,015 bis 10, vorzugsweise 0,03 bis 5 und insbesondere 0,035 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Epoxidkomponente eingesetzt werden, verwendet man nur, wenn eine Reaktivitätssteigerung erwünscht ist und sie darüber hinaus die Verwendbarkeit nicht beeinträchtigen oder durch einfache Operationen abgetrennt werden können.

Die Reaktionszeit kann in weiten Grenzen schwanken. Zunächst begrenzt der Siedepunkt der Edukte die Reaktionstemperatur nach oben, so daß jedes Epoxid/2-Oxo-1,3-dioxolansystem eine bestimmte optimale Reaktionstemperatur besitzt, die wiederum auch die Reaktionszeit bedingt. Wenn hohe Umsetzungstemperaturen gewählt werden können, muß die Reaktionszeit entsprechend kurz gehalten werden, um die Bildung von Nebenprodukten bis hin zu Kettenverlängerungen gering zu halten.

Im allgemeinen wird die Umsetzung so geführt, daß die Epoxidgruppen zu mindestens 60% reagiert haben. Die Reaktion wird beispielsweise durch gaschromatographische Untersuchungen oder durch Titration der Epoxidgruppen verfolgt.

Man erhält auf diese Weise Alkylcarbonate aus beliebigen Epoxidverbindungen, die in bekannter Weise weiterverarbeitet werden können. Natürlich kann die Reaktion auch vorzeitig beendet werden, um so neben Carbonatgruppen noch Epoxidgruppen zu erhalten.

Die Umsetzung erfolgt bei Temperaturen zwischen 55° und 170°C, vorzugsweise zwischen 90° und 145°C und insbesondere zwischen 110° und 130°C.

Aber nicht nur die Umsetzungstemperatur, sondern auch das Molverhältnis Epoxid/2-Oxo-1,3-dioxolan bedingt die Reaktionsgeschwindigkeit und den prozentualen Anteil an Nebenprodukten. Dabei sollte das Molverhältnis Epoxid : 2-Oxo-1,3-dioxolan erfindungsgemäß zwischen 10 : 1 und 1 : 20, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 1 : 7 und insbesondere zwischen 1 : 1 und 1 : 4 liegen.

Die teilweise gute Wasserlöslichkeit einfacher 2-Oxo-1,3-dioxolane erlaubt eine vergleichsweise einfache Abtrennung im Überschuß eingesetzter Dioxolane vom Umsetzungsprodukt.

Die Aufarbeitung des hergestellten 2-Oxo-1,3-dioxolans erfolgt größtenteils durch einfache Vakuumdestillationen oder durch Umkristallisation fester Produkte aus geeigneten Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Im allgemeinen wird es jedoch ohne ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch durchgeführt, da die Mischungen nur sehr selten Homogenitätsprobleme zeigen, oder die Viskosität sehr selten durch ein geeignetes Lösungsmittel herabgesetzt werden muß. Ein weiterer Vorteil des Arbeitens in Lösung wäre noch das Abfangen der insgesamt als

gering zu beurteilenden freiwerdenden Reaktionswärme oder die Möglichkeit, das Reaktionsprodukt in Lösung weiterzuverarbeiten.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel sind aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Glykoldiether oder Gemische von Verbindungen der genannten Substanzklassen geeignet. Als besonders geeignet sind Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Brombenzol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan, Hexan, Cyclohexan, technische Lösungsmittel wie Benzinfraktionen, Aromatengemische (Solvesso- oder Shellsol-Typen), Ether, wie Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldiethylether, Tripropylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon oder Methylisobutylketon zu nennen.

Je nach Menge der verwendeten Lösungsmittel lassen sich Gemische mit unterschiedlichen Lösungsmittelanteilen herstellen. Im Hinblick auf eine möglichst geringe Umweltbelastung durch Verdunstung der Lösungsmittel werden bei Arbeit in Lösung solche Reaktionsgemische bevorzugt, die einen Lösungsmittelanteil zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 10 und 60 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 50 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 40 Gew.-% aufweisen.

In Anbetracht des Standes der Technik bildet das erfindungsgemäße Verfahren eine einfache, bequeme und leistungsfähige Synthesemöglichkeit vor allem für funktionell substituierte 2-Oxo-1,3-dioxolane bzw. polymere 2-Oxo-1,3-dioxolane und bedeutet daher einen erheblichen Fortschritt gegenüber dem bekannten Stand der Technik. Die Reaktionsparameter sind in bestimmten Grenzen variabel. Nebenprodukte werden in der vergleichsweise einfachen Aufarbeitung entfernt. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen 2-Oxo-1,3-dioxolane können in verschiedenen Bereichen der chemischen Industrie sowie den verwandten Industriezweigen, z. B. pharmazeutische oder kosmetische Industrie, eingesetzt werden.

### Beispiele

#### Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von kristallinen 2-Oxo-1,3-dioxolanen aus organischen Epoxidverbindungen

##### Methode A

In einem mit Thermometer, Magnetrührer und Rückflußkühler bestückten 100-ml-Rundkolben wird das technische 2-Oxo-1,3-dioxolan zusammen mit Katalysator und ggf. Lösungsmittel vorgelegt. Vom Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur an wird das organische Epoxid mittels eines Tropftrichters innerhalb von ca. 90 Minuten eingetropft. Unter Rühren wird die Reaktion so lange fortgesetzt, bis der erwünschte Umsatz erzielt ist. Nach Abkühlen wird ein geeignetes Lösungsmittel wie beispielsweise Isopropanol zugefügt und die gesamte Mischung ca. 15 Minuten unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird schließlich über Nacht bei Raumtemperatur oder in Einzelfällen im Kühlschrank zur Auskristallisation verwahrt. Nach Filtration über eine Glasfilternutsche und anschließender Trocknung im Vakuumtrockenschrank bei 35°C verbleibt das saubere, kristalline Endprodukt. Nebenprodukte, die Oligomere sein können, genauso wie überschüssiges 2-Oxo-1,3-dioxolan werden dabei durch Isopropanol gelöst und damit entfernt.

#### Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von flüssigen 2-Oxo-1,3-dioxolanen aus organischen Epoxidverbindungen

##### Methode B

Die Umsetzung der Ausgangskomponenten erfolgt nach "Methode A". Erst die reinigenden Aufarbeitungsschritte sind unterschiedlich. So wird das abgekühlte Reaktionsgemisch mit der doppelten Menge Wasser oder einem leichtflüchtigen Alkohol versetzt und mehrmals ausgeschüttelt. Dabei sollen die leicht wasser- oder alkohollöslichen 2-Oxo-1,3-dioxolane Ethylencarbonat bzw. Propylencarbonat in Lösung gehen. Aber auch Nebenprodukte geringer Konzentration, beispielsweise Diolderivate, werden auf diese Weise abgetrennt. Nach erfolgter Phasentrennung, die eine Voraussetzung zur Abtrennung vom organischen Endprodukt ist, wird die Produktphase abgenommen. Das saubere flüssige Endprodukt wird nun durch fraktionierte Vakuumdestillation vom Ausgangsepoxid und höhermolekularen Nebenprodukten abgetrennt.

##### Beispiel 1

Ein Gemisch aus 35,2 g Ethylencarbonat, 0,35 g Diethylmethylamin und 15 g 2,3-Epoxypropylphenylether wird analog den Angaben von Methode A bei 115°C Badtemperatur 5,5 Stunden zur Reaktion gebracht und mit Isopropanol als Lösungsmittel aufgearbeitet. Das Phenoxymethyl-2-oxo-1,3-dioxolan schmilzt bei 98 – 100°C. Ausbeute: 14,7 g (76% der Theorie).

##### Beispiel 2

Ein Gemisch aus 8,8 g Ethylencarbonat, 15 g 2,3-Epoxypropylphenylether und 0,24 g Imidazol wird analog den Angaben von Methode A bei 115°C Badtemperatur 5 Stunden zur Reaktion gebracht und mit Isopropanol als Lösungsmittel aufgearbeitet. Das Phenoxymethyl-2-oxo-1,3-dioxolan schmilzt bei 96 – 99°C.

Ausbeute: 11 g (ca. 56,7% der Theorie).

#### Beispiel 3

Ein Gemisch aus 15 g 2,3-Epoxypropylphenylether, 10,2 g Propylencarbonat und 0,244 g 1,1,3,3-Tetramethylguanidin wird analog den Angaben von Methode A bei 130°C Badtemperatur 7,5 Stunden zur Reaktion gebracht und in Xylol gelöst. Nach Ausschütteln mit Wasser wird das Phenoxymethyl-2-oxo-1,3-dioxolan aus der Xylolphase auskristallisiert. Das hellbraune Produkt schmilzt bei 95 – 99°C.

Ausbeute: 6,4 g (ca. 32% der Theorie).

#### Beispiel 4

Ein Gemisch aus 40,8 g Propylencarbonat, 15 g 2,3-Epoxypropylphenylether und 0,39 g N-Ethylpiperidin/Imidazol (50 : 50) wird analog den Angaben von Methode A bei 120°C Badtemperatur 6,5 Stunden zur Reaktion gebracht und nach Beispiel 3 aufgearbeitet. Das hellbraune Phenoxymethyl-2-oxo-1,3-dioxolan schmilzt bei 97 – 98°C.

Ausbeute: 8,1 g (ca. 41,7% der Theorie).

#### Beispiel 5

Ein Gemisch aus 18,1 g 1,2-Butylencarbonat, 5,85 g 2,3-Epoxypropylphenylether und 0,17 g Diethylmethylamin/KCL (50 : 50) wird analog den Angaben von Methode A bei 125°C Badtemperatur 7 Stunden zur Reaktion gebracht und mit Isopropanol/Toluol (3 : 1) als Lösungsmittelgemisch aufgearbeitet. Das Phenoxymethyl-2-oxo-1,3-dioxolan schmilzt bei 95 – 96°C.

Ausbeute: 4,4 g (ca. 22,7% der Theorie).

#### Beispiel 6

Ein Gemisch aus 6,5 g Butyl-2,3-epoxypropylether, 17,6 g Ethylencarbonat, 0,16 g Diethylmethylamin und 0,12 g Kaliumcarbonat wird analog den Angaben der Methode B bei 130°C Badtemperatur 6 Stunden zur Reaktion gebracht und anschließend mit Wasser im Überschuß ausgeschüttelt. Die organische Phase wird bei 0,007 mbar im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert. Bei 70 – 80°C Kopftemperatur destilliert das farblose, flüssige 4-Butoxymethyl-2-oxo-1,3-dioxolan.

Ausbeute: 4,5 g (ca. 51,7% der Theorie).

#### Beispiel 7

Ein Gemisch aus 12,5 g Cardura E10 (Fa. Shell), 17,6 g Ethylencarbonat und 0,3 g Diethylmethylamin wird analog den Angaben von Methode A bei 130°C Badtemperatur 6 Stunden zur Reaktion gebracht. Nach Ausschütteln mit warmem Wasser und gegebenenfalls kurzzeitiger Vakuumdestillation bei einer Badtemperatur von ca. 110°C verbleibt das flüssige Versätsäuremethyl-2-oxo-1,3-dioxolan im Rückstand.

Ausbeute: 8,1 g (ca. 56% der Theorie). Epoxidgehalt: 1,45%.

#### Beispiel 8

Ein Gemisch aus 6 g Epoxystyrol, 17,6 g Ethylencarbonat, 0,24 g DABCO und 0,1 g KOH/H<sub>2</sub>O wird analog den Angaben von Methode B bei 120°C Badtemperatur 6,5 Stunden zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgt durch fraktionierte Vakuumdestillation. 5-Phenyl-1,3-dioxolan-2-on destilliert bei 0,003 mbar im Ölpumpenvakuum und 90 – 100°C Destillationskopftemperatur.

Ausbeute: 5,1g (ca. 62,2% der Theorie).

#### Beispiel 9

Ein Gemisch aus 9 g Epoxystyrol, 15,3 g Propylencarbonat und 0,28 g Dimethylethylamin wird analog den Angaben von Methode B bei 120°C Badtemperatur 7 Stunden gerührt und anschließend analog Beispiel 8 aufgearbeitet.

Ausbeute: 5,9 g (ca. 48% der Theorie).

#### Beispiel 10

Ein Gemisch aus 8,5 g Bisphenol-A-diglycidylether (Epotuf 139 der Fa. Reichhold, Hausen, CH), 10,2 g Propylencarbonat, 0,22 g Diethylmethylamin und 0,12 g Kaliumchlorid wird 8 Stunden bei 115°C Badtemperatur gerührt und anschließend mit einem Gemisch aus warmem Wasser/Isopropanol (4 : 1) ausgeschüttelt. Abhängig von der Vollständigkeit der Umsetzung wird entweder ein Gemisch aus Spuren Ausgangsverbindung, einseitig umgesetzten Bisphenol-A-diglycidylether und Di(2-oxo-1,3-dioxolanyl-4-methylether) des Bisphenol A oder sauberes Di(2-oxo-1,3-dioxolanyl-4-methylether) des Bisphenol A durch Umkristallisation aus Ethylenchlorid erhalten. Das saubere Produkt schmilzt bei 180 – 182°C.



## Beispiel 11

Ein Gemisch aus 7,8 g Trimethylolpropantriglycidylether (Epiclon 725, Dainippon Ink & Chemicals, Japan), 15,3 g Propylencarbonat und 0,23 g 2-Ethyl-4-methylimidazol wird 10 Stunden bei 120°C Badtemperatur gerührt und anschließend mit warmem Wasser/Isopropanol (4 : 1) ausgeschüttelt. Das relativ reaktionsträge Epoxid erlaubt nur die Darstellung von epoxycyclocarbonatfunktionellen Trimethylolpropantriether. Epoxidgehalt: 48,5%

## Beispiel 12

Ein Gemisch aus 28,5 g Allylglycidylether, 88 g Ethylencarbonat und 1,2 g 4-Dimethylaminopyridin wird analog den Angaben von Methode B bei 110°C Badtemperatur 7 Stunden gerührt. Nach Ausschütteln mit warmem Wasser kann, nach Abnahme eines Vorlaufs, der flüssige farblose Allyl-2-oxo-1,3-dioxolanyl-4-methylether in einem Vakuum von 0,1 Torr bei einer Destillationskopftemperatur von 92 – 94°C gewonnen werden. Ausbeute: 26,07 g (ca. 66% der Theorie).

## Beispiel 13

Ein Gemisch aus 5,1 g 2,2-Dimethyl-1-methoxyethylenoxid, 4,4 g Ethylencarbonat und 0,17 g DBN wird nach der Umsetzung analog den Angaben von Methode A nicht weiter aufgearbeitet, sondern als Epoxid/4,4-Dimethyl-5-methoxy-2-oxo-1,3-dioxolan/Ethylencarbonat-Gemisch behalten, da eine Trennung über unterschiedliche Löslichkeiten oder durch Destillation nicht möglich ist. Die Reaktionstemperatur beträgt über 6 Stunden 120°C. Epoxidgehalt: 12,3%

## Beispiel 14

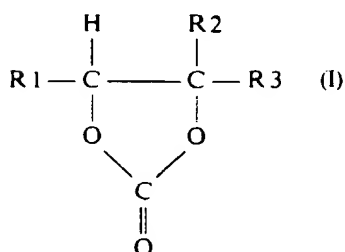
Ein Gemisch aus 23 g 2-Ethylhexylglycidylether, 40 g Propylencarbonat und 0,6 g DABCO/0,3 g Benzyltrimethylammoniumhydroxid Katalysatormischung wird analog den Angaben der Methode B 8 Stunden bei 110°C umgesetzt und anschließend aufgearbeitet. Der 2-Ethylhexyl-2-oxo-1,3-dioxolanyl-4-methylether wird im Drehschieberpumpenvakuum von 0,003 mbar bei einer Destillationskopftemperatur von 102°C erhalten (farblos). Ausbeute: 18 g (ca. 63% der Theorie).

## Beispiel 15

Ein Gemisch aus 29,7 g Trisglycidylisocyanurat, 79,2 g Ethylencarbonat, 4 g Benzyltrimethylammoniumhydroxid (40%ige Lösung) und 30 ml Methylglykolacetat wird analog den Angaben der Methode B 7,5 Stunden bei 125°C umgesetzt und anschließend mit Wasser ausgeschüttelt. Das verbliebene Ethylencarbonat und das Verdünnungsmittel wird schließlich im Ölpumpenvakuum bei ca. 0,005 mbar destillativ entfernt. Es verbleibt das Tris-(2-oxo-1,3-dioxolanyl-4-methyl)isocyanurat, das bei 215°C unter Zersetzung schmilzt. Ausbeute: 28,3 g (ca. 66% der Theorie).

## Patentansprüche

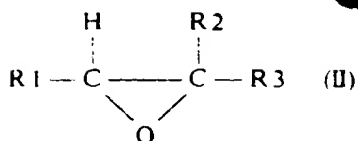
## 1. Verfahren zur Herstellung von 2-Oxo-1,3-dioxolanen der allgemeinen Formel I



wobei

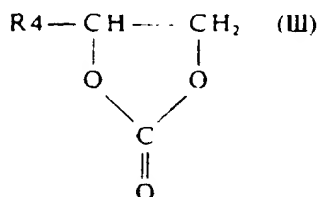
R1, R2 und R3 ein Wasserstoffatom, einen unsubstituierten oder substituierten, verzweigten oder linearen aliphatischen, aromatischen, arylaliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest, oder heterocyclischen Rest, mit jeweils 1 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeuten und R1, R2 und R3 untereinander identisch oder unterschiedlich sind,

**dadurch gekennzeichnet**, daß Epoxidverbindungen der allgemeinen Formel II,



wobei

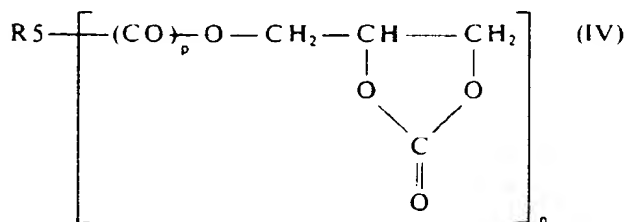
R1, R2 und R3 die oben angegebene Bedeutung haben,  
mit mindestens einem niedrigmolekularen 2-Oxo-1,3-dioxolan der allgemeinen Formel III



wobei

R4 ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder nicht substituierte, verzweigte oder lineare aliphatische Kette mit höchstens 5 Kohlenstoffatomen bedeutet, in Gegenwart von mindestens einem basischen Katalysator bei erhöhter Temperatur umgesetzt werden.

2. Verfahren zur Herstellung von 2-Oxo-1,3-dioxolanen der allgemeinen Formel IV

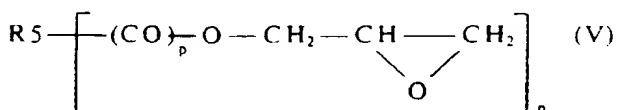


in welcher R5 für ein Wasserstoffatom oder für einen ein-, zwei-, drei- oder vierwertigen gesättigten oder ungesättigten, cycloaliphatischen, aromatischen oder arylaliphatischen Kohlenwasserstoffrest oder heterocyclischen Rest, mit jeweils höchstens 20 Kohlenstoffatomen steht, und

$n = 1, 2, 3$  oder 4 und

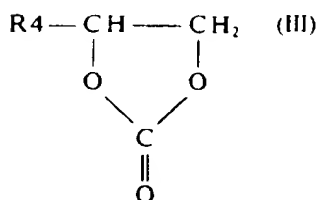
$p = 0$  oder 1

bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß Epoxidverbindungen der allgemeinen Formel V



wobei

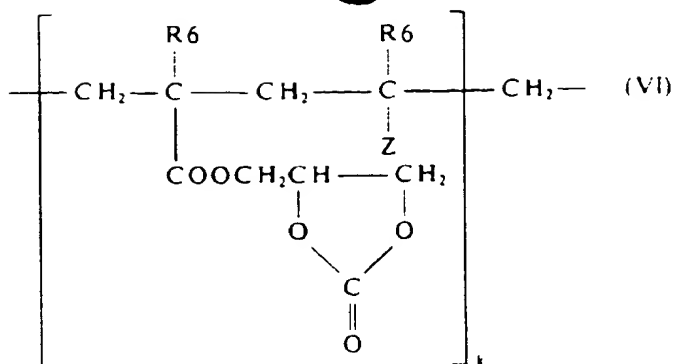
R5, n und p die oben angegebene Bedeutung haben,  
mit mindestens einem niedrigmolekularen 2-Oxo-1,3-dioxolan der allgemeinen Formel III



wobei

R4 — die oben angegebene Bedeutung hat,  
in Gegenwart von mindestens einem basischen Katalysator bei erhöhter Temperatur umgesetzt werden.

3. Verfahren zur Herstellung von 2-Oxo-1,3-dioxolanen der allgemeinen Formel VI



wobei

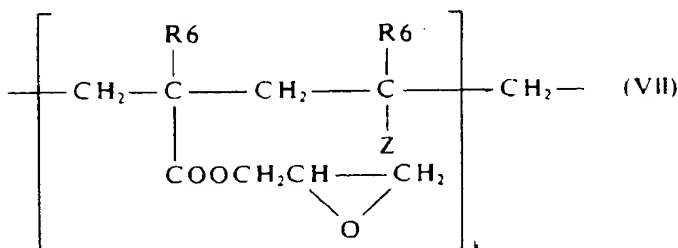
R6 — für ein Wasserstoffatom oder für einen nicht substituierten oder substituierten Alkylrest mit höchstens 18 Kohlenstoffatomen,

Z — für COOR6, CN, COO—C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>—N(R6)<sub>2</sub>, COO—C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>—OH, CONH<sub>2</sub> oder substituierte oder nicht substituierte Phenylgruppen mit

n — für 2 bis 6,

k — für 5 bis 1000

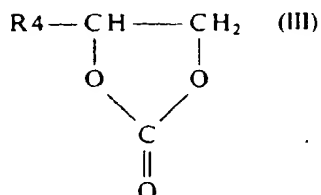
stehen, dadurch gekennzeichnet, daß Epoxidverbindungen der allgemeinen Formel VII



wobei

R6, Z, n und k die oben angegebene Bedeutung haben.

mit mindestens einem niedrigmolekularen 2-Oxo-1,3-dioxolan der allgemeinen Formel III



wobei

R4 — die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart von mindestens einem basischen Katalysator bei erhöhter Temperatur umgesetzt werden.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung von 2-Oxo-1,3-dioxolanen bei Temperaturen zwischen 55 und 170°C, vorzugsweise zwischen 90 und 145°C und insbesondere zwischen 110 und 130°C erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als 2-Oxo-1,3-dioxolane der allgemeinen Formel III Ethylencarbonat, Propylencarbonat, 4-Butyl-2-oxo-1,3-dioxolan oder Gemische der genannten Verbindungen eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Anwesenheit eines geeigneten Verdünnungsmittels durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Verdünnungsmittel aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Glykoldiether oder Gemische von Verbindungen der genannten Substanzklassen eingesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösungsmittelanteil in den Lösungen der Reaktionskomponenten zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 10 und 60 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 50 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 40 Gew.-% liegt.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktanten im Molverhältnis Epoxid : 2-Oxo-1,3-dioxolan zwischen 10 : 1 und 1 : 20, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 1 : 7 und insbesondere zwischen 1 : 1 und 1 : 4 vorliegen.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in den Mengen von 0,015 bis 10, vorzugsweise 0,035 bis 6 und insbesondere 0,035 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Epoxidkomponente, eingesetzt wird.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als basische Katalysatoren aliphatische, aromatische oder heterocyclische tertiäre Amine, ihre quartäreren Hydroxide oder Salze der Formel  $R_4N^+ X^-$ , Phosphane der Formel  $R_3P$ , Hydroxide oder Alkoholate der Alkalimetalle, stickstoffhaltige Verbindungen aus der Gruppe der Amine, Guanidine, Amidine, Pyridine, Piperidine, Piperazine und Imidazole allein oder in Mischung eingesetzt werden.

12. Verfahren nach Anspruch 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Diethylmethylamin, Benzyltrimethylammoniumhydroxid, Benzyltrimethylammoniumchlorid, 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid, Benzyltributylammoniumchlorid, Tetraethylammoniumchlorid, Tetraethylammoniumbromid, Cholin, 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)-octan, 1,1,3,3-Tetramethylguanidin, 4-Dimethylaminopyridin, Imidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, Triphenylphosphan, 1,5-Diazabicyclo-(4,3,0)-non-5-en und 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en eingesetzt werden.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ein Co-Katalysator in Mengen von 0,015 bis 10, vorzugsweise 0,03 bis 5 und insbesondere 0,035 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Epoxidkomponente, eingesetzt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Co-Katalysator Wasser, niedrigmolekulare Alkohole, Halogenide, Hydroxide, Phosphate oder Carbonate von Alkali- oder Erdalkalimetallen eingesetzt werden.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Co-Katalysator Kaliumjodid oder Kaliumcarbonat eingesetzt wird.

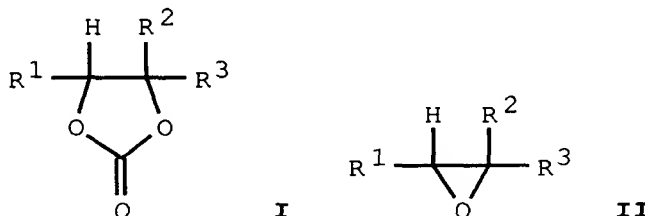
## Bibliographic Information

**Preparation of 2-oxo-1,3-dioxolanes from epoxides by reaction with ethylene carbonate derivative and catalyst.** Fromme, Roland; Geyer-Lippmann, Joachim; Grahe, Gerwald F.; Lachowicz, Artur. (Dainippon Ink Chemical Industry Co., Japan). Ger. Offen. (1993), 12 pp. CODEN: GWXXBX DE 4129752 A1 19930311 Patent written in German. Application: DE 91-4129752 19910904. CAN 119:28129 AN 1993:428129 CAPLUS

## Patent Family Information

## Abstract

A process for the prepn. of substituted 2-oxo-1,3-dioxolanes I [R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = H, (un)substituted (aryl- or cyclo)aliph., arom. or heterocyclic moiety] comprises the treatment of epoxides II with low mol. wt. un- or monosubstituted ethylene carbonates in the presence of a basic catalyst at elevated temp. E.g., a mixt. of 35.2 g ethylene carbonate, 0.35 g Et<sub>2</sub>NMe, and 15 g 2,3-epoxypropyl Ph ether were combined in isopropanol solvent and heated to 115° for 5 h to give 4-phenoxyethyl-2-oxo-1,3-dioxolane in 76% yield. I have various applications in the pharmaceutical and cosmetic industries.



## Patent Classifications

**Main IPC:** C07D317-36. **Secondary IPC:** C07D303-16; C08F022-20; C08F022-22; C08F022-30; C08F022-38; C08F220-28; C08F008-00. **Additional IPC:** C07D521-00; C07D317-38; C07D303-04; B01J031-02; B01J031-26. **Index IPC:** C08F220-28; C08F212-00.

**Indexing – Section 28-5 (Heterocyclic Compounds (More Than One Hetero Atom))**

Epoxides

Role: RCT (Reactant)

(reaction of, with ethylene carbonate in the presence of nitrogen-contg. catalysts, oxodioxolane derivs. from)

100-85-6

Role: CAT (Catalyst use); USES (Uses); USES (Uses)

(catalyst, in the conversion of epoxides to oxodioxolane deriv. by ethylene carbonate)

80-70-6

280-57-9, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane

288-32-4, 1H-Imidazole, uses

616-39-7

766-09-6

931-36-2

1122-58-3

3001-72-7

Role: CAT (Catalyst use); USES (Uses); USES (Uses)

(catalyst, in the conversion of epoxides to oxodioxolane derivs. by ethylene carbonate)

780-29-0P

826-29-9P

4427-92-3P

4437-83-6P

84137-72-4P

111547-83-2P

111601-55-9P

147876-32-2P

147876-33-3P

147876-34-4P

Role: SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation); PREP (Preparation)

(prepn. of)

96-49-1, 1,3-Dioxolan-2-one

108-32-7

4437-85-8, 1,2-Butylene carbonate

Role: RCT (Reactant)

(reaction of, with epoxides in the presence of nitrogen-contg. catalyst, oxodioxolane deriv. from)

96-09-3

106-92-3

122-60-1

1675-54-3

2426-08-6

2451-62-9

2461-15-6

3454-29-3

26196-04-3

71206-09-2

Role: RCT (Reactant)

(reaction of, with ethylene carbonate in the presence of nitrogen-contg. catalyst, oxodioxolane deriv. from)

### Supplementary Terms

oxodioxolane; dioxolane oxo; epoxide conversion oxodioxolane amine catalyst; propylene carbonate reaction  
epoxide